

**5. JP-A 5-84283**

**DEODORANT**

**TAKEDA CHEM IND LTD**

**Inventor(s): ;FUJITANI TOSHIHIKO ;HASHIMOTO NAOTO**

**Application No. 04084804 , Filed 19920306 , Published 19930406**

**Abstract:**

**PURPOSE:** To provide the deodorant which has the ability to catalytically oxidize and deodorize complex smells by using oxygen from the air and is effective for deodorization of basic smells as well by incorporating the copper (II) salt of org. dicarboxylic acid expressed by  $\text{HOOC-A-COOH}$ .

**CONSTITUTION:** This deodorant contains the copper (II) salt of the org. dicarboxylic acid expressed by  $\text{HOOC-A-COOH}$ . A is 2 to 6C bivalent hydrocarbon residue. The copper (II) salt of the org. dicarboxylic acid exhibits a catalytic effect and exhibits the high deodorization effect by oxidatively deodorizing hydrogen sulfide and mercaptans. Further, the deodorant exhibits an excellent deodorization effect on not only the acidic smells but the basic smells as well when free org. dicarboxylic acid is compounded therewith in addition to the copper salt of the org. dicarboxylic acid.

JP-A 5-84283

Translation of claims:

1. A deodorant comprising a copper (II) salt of an organic dibasic carboxylic acid having the formula:  $\text{HOOC-A-COOH}$ , A being a divalent hydrocarbon group having 2 to 6 carbon atoms.
2. The deodorant as claimed in Claim 1, in which the organic dibasic carboxylic acid is fumaric acid.
3. The deodorant as claimed in Claim 1, which further comprises a free organic carboxylic acid and a porous absorbent.
4. The deodorant as claimed in Claim 3, which further comprises copper fumarate, fumaric acid and activated carbon.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平 5 - 8 4 2 8 3

(43) 公開日 平成 5 年 ( 1 9 9 3 ) 4 月 6 日

(51) Int. Cl. <sup>5</sup>

A61L 9/01

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

H 7108-4C

E 7108-4C

審査請求 未請求 請求項の数 4 (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平 4 - 8 4 8 0 4

(22) 出願日 平成 4 年 ( 1 9 9 2 ) 3 月 6 日

(31) 優先権主張番号 特願平 3 - 6 8 9 4 0

(32) 優先日 平 3 ( 1 9 9 1 ) 3 月 8 日

(33) 優先権主張国 日本 ( J P )

(31) 優先権主張番号 特願平 3 - 1 5 5 7 8 6

(32) 優先日 平 3 ( 1 9 9 1 ) 5 月 2 9 日

(33) 優先権主張国 日本 ( J P )

(71) 出願人 0 0 0 0 0 2 9 3 4

武田薬品工業株式会社

大阪府大阪市中央区道修町四丁目 1 番 1 号

(72) 発明者 藤谷 敏彦

茨城県つくば市松代 3 丁目 1 2 番地の 1

武田松代レジデンス 5 0 1 号

(72) 発明者 橋本 直人

大阪府吹田市津雲台 4 丁目 4 番 1 5 号

(74) 代理人 弁理士 森岡 博

(54) 【発明の名称】 消臭剤

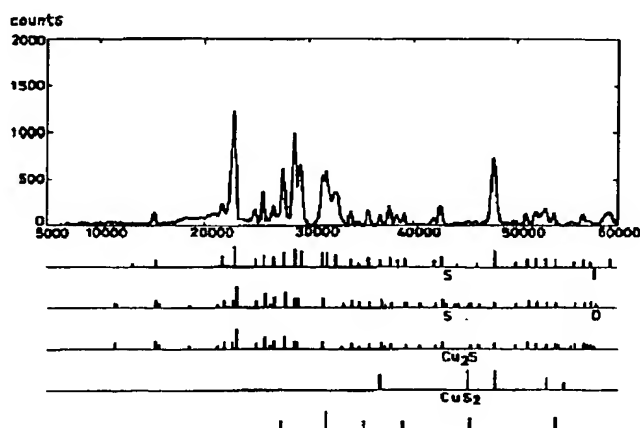
(57) 【要約】

【構成】 この消臭剤は、

式:  $\text{HOOC}-\text{A}-\text{COOH}$  [I]

〔式中、A は炭素数 2 ～ 6 の二価の炭化水素残基を意味する〕で示される有機ジカルボン酸の銅 (II) 塩から選ばれた少なくとも 1 種の銅塩を含有する。また、さらに、遊離の有機カルボン酸および多孔質担体とを含有する消臭剤である。

【効果】 本発明の消臭剤は硫化水素、メルカプタン類、アンモニアなどからなる複合臭気に対して優れた効果を有する。また、この消臭剤は成形性に優れている。



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

式： $\text{HOOC}-\text{A}-\text{COOH}$  [I]

【式中、Aは炭素数2～6の二価の炭化水素残基を意味する】で示される有機ジカルボン酸の銅(II)塩を含有する消臭剤。

【請求項 2】 有機ジカルボン酸がフマル酸である請求項 1 記載の消臭剤。

【請求項 3】 さらに、遊離の有機カルボン酸および多孔質吸着剤を含有する請求項 1 記載の消臭剤。

【請求項 4】 フマル酸銅、フマル酸および活性炭を含有する請求項 3 記載の消臭剤。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は新規消臭剤に関する。また、本発明は、体臭、屋内臭など日常生活に身近で、かつ多くの臭気成分からなり非常に対処の困難な複合臭の消臭に有効な新規消臭剤に関する。

## 【0002】

【従来の技術】従来、悪臭成分を低減する方法としては、活性炭、アルミナ、ゼオライト等の多孔質吸着剤による吸着法、触媒燃焼法、オゾンによる酸化法、化学薬品を用いた中和法、あるいはバクテリアによる分解法等が知られている。しかし、吸着剤を用いた吸着法の場合は、吸着容量が小さく吸着速度も遅い。また、触媒燃焼法、オゾンによる酸化法、あるいはバクテリア分解法では装置が複雑で、ランニングコストも高い。さらに、化学薬品を用いて中和する中和法は、消臭容量が比較的小さい。

【0003】このような欠点を改善する消臭剤、特に硫化水素、メルカプタン類のような硫黄化合物系の酸性臭気に対する消臭剤として、従来種々の金属化合物が用いられている。しかしながら、これらの金属化合物はアンモニアやアミン類のような塩基性臭気に対しては、一般に消臭作用がない。一方、塩基性臭気成分の消臭に有効なカルボン酸含有の高分子化合物などは、通常、酸性臭気には消臭能を示さない。

【0004】しかしながら、日常生活で実際に問題となる身近な悪臭は、酸性臭気および塩基性臭気のみならずアルデヒド類や低級脂肪酸など種々の成分からなる複合臭気である。したがって、これら複合臭気の消臭を行うには、個々の悪臭成分に対して有効な物質を組み合わせる必要があり、それらが一体として組み込まれている多機能性消臭剤が望ましい。

【0005】このような消臭剤として、例えば特開昭 62-34565号公報には、亜鉛化合物、銅(II)化合物の少なくとも一方を有効成分とし、これをゼオライト、活性炭などの多孔性担体に添着した消臭剤が開示されている。しかしながら、かかる発明の化合物はいずれも水溶性であって、水溶液中で硫化水素、メルカプタン

類を中和的に消臭する中和消臭剤である。また、特開昭 52-32893号公報にはアンモニアの除去に関する記載があるが、ここでもフマル酸などの多塩基酸の水溶液を用いる方法が開示されているに過ぎない。また、この方法では硫化水素やメルカプタンなどの除去が満足に達成できない。

【0006】また、特開昭 63-41408には、銅化合物、オキソカルボン酸化合物及び水を配合してなる消臭性・殺菌性・抗カビ性組成物が開示されている。しかし、水溶液における効果は認められているものの、実用的な消臭剤としては未だ満足できるものではない。

## 【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、複合臭気、特に硫化水素、メルカプタン類に対しては、空気中の酸素を用いて触媒的に酸化して消臭する能力を有し、さらにアンモニアなどの塩基性臭気の消臭にも有効な新規消臭剤を提供することにある。また、本発明の目的は、臭気を含む大気と十分に接触が可能な形態に成形することができ、本来有する消臭活性を充分に発揮できる新規消臭剤を提供することにある。

## 【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者は、前記の課題を解決すべく種々検討を重ねた。その結果、特定の有機ジカルボン酸の銅塩が複合臭気に対して優れた消臭効果を示すとの知見を得、更に研究を進めて、本発明を完成した。

## 【0009】

本発明は、式： $\text{HOOC}-\text{A}-\text{COOH}$  [I]

【式中、Aは炭素数2～6の二価の炭化水素残基を意味する】で示される有機ジカルボン酸の銅(II)塩を含有する消臭剤を提供するものである。

【0010】本発明において、銅塩の形成に用いられる酸は有機ジカルボン酸である。かかる有機ジカルボン酸は前記式[I]で示される。式中、Aは炭素数2～6の二価の炭化水素残基である。この炭化水素残基としては、二価の鎖式あるいは環式の脂肪族炭化水素残基または二価の芳香族炭化水素残基であってよい。

【0011】該二価の鎖式脂肪族炭化水素残基としては、アルキレン等の飽和鎖式脂肪族炭化水素残基やアルケニレン等の不飽和鎖式脂肪族炭化水素残基が挙げられる。好ましくは、炭素数2～6のアルキレンおよびアルケニレンである。

【0012】該二価の環式脂肪族炭化水素残基としては、シクロヘキシレン、テトラヒドロフェニレン、ノルボルネニレン等が挙げられる。好ましくは、1,4-シクロヘキシレンである。

【0013】該二価の芳香族炭化水素残基としては、フェニレン、ナフチレン等が挙げられる。好ましくは、m-またはp-フェニレン基である。

【0014】更に、Aは低級アルキル基(炭素数1～

4) や水酸基などで置換されていてもよい。上記のうち、特にアルキレンおよびアルケニレンが好ましい。

【0015】このような式【I】で示される有機ジカルボン酸の具体例としては、脂肪族飽和ジカルボン酸（マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸等）、不飽和脂肪族ジカルボン酸（フマル酸、マレイン酸、メサコン酸等）、芳香族ジカルボン酸（イソフタル酸、テレフタル酸等）、飽和環式ジカルボン酸（1,4-または1,2-シクロヘキサジカルボン酸等）、不飽和環式ジカルボン酸（テトラヒドロフタル酸、ハイミック酸等）などが挙げられる。前記の有機ジカルボン酸のうち、フマル酸、マレイン酸、メサコン酸、コハク酸、アジピン酸が好ましく、特にフマル酸が成形性の点からも好ましい。

【0016】これら有機ジカルボン酸の銅（II）塩は触媒作用を示して硫化水素、メルカプタン類を酸化的に消臭し、大きな消臭容量を示す。これら有機ジカルボン酸銅塩は各々単独で、あるいは2種以上を混合して使用してもよい。

【0017】さらに、これら有機ジカルボン酸銅塩に加えて、遊離の有機カルボン酸を配合することにより、酸性臭だけでなく塩基性臭に対しても優れた消臭作用を示す本発明消臭剤が得られる。

【0018】該遊離の有機カルボン酸としては、有機多塩基性酸が好ましい。なかでも、二価または三価のものである。

【0019】上記の二価の有機カルボン酸は、式： $\text{HOOC}-\text{A}'-\text{COOH}$  【II】

【式中、A'は炭素数2～6の二価の炭化水素残基を意味する】で表される。ここで示すA'は上記式【I】のAと同意義である。また、具体的にも前記した有機ジカルボン酸が挙げられる。

【0020】上記の三価の有機カルボン酸は脂肪族（クエン酸等）や芳香族（ヘミメリチン酸、トリメリチン酸、トリメシック酸、1,2,4,5-ベンゼンテトラカルボン酸等）のものが好ましい。

【0021】上記したなかでも、特に二価の有機カルボン酸が好ましい。

【0022】用いられる遊離の有機カルボン酸は、配合された有機ジカルボン酸銅塩に対応する遊離の有機ジカルボン酸であってもよく、また異なる種類の遊離の有機カルボン酸であってもよい。また、これら遊離の有機カルボン酸は2種以上を用いてもよい。

【0023】これら遊離の有機カルボン酸あるいは有機ジカルボン酸銅塩は、成形性の点で、水に対する溶解度の低いものが好ましい。例えば、25℃で100gの水に対する溶解度が1g以下のものである。

【0024】有機ジカルボン酸銅塩および遊離の有機カルボン酸の混合比は、重量比で3：0.2～10、好ましくは3：0.5～5である。

【0025】さらに、これら有機ジカルボン酸銅塩および遊離の有機カルボン酸に、多孔質吸着剤を組み合わせることにより、成形性に優れ複合臭に対しても強力かつ迅速な消臭作用を有する消臭剤が得られる。

【0026】有機ジカルボン酸銅塩あるいは遊離の有機カルボン酸は粉末であってもよく造粒されたものであってもよい。この場合粒子の大きさは特に限定されないが、平均粒子径が10mesh以下、好ましくは16～325mesh、より好ましくは32～1000meshの範囲である。他の粉末（多孔質吸着剤など）と混合・成形するには、100mesh以下の粉末状のものを使用するのが好ましい。特に、微細な粒子のものが混合・成形に際してはよい。

【0027】本発明の消臭剤に用いられる多孔質吸着剤としては、無機質多孔性物質および有機質多孔性物質がある。

【0028】該無機質多孔性物質としては、活性炭類（活性炭、活性炭素繊維等）、シリカゲル系（シリカゲル、シリカ・アルミナ、シリカ・マグネシア等）、アルミナ系（アルミナ等）、白土類（アルミナ・ボリア酸性白土、活性白土等）、天然ケイ酸質系（セピオライト、パリゴルスカイト、天然及び合成ゼオライト、バーミキュライト等）、各種合成ケイ酸塩、各種合成アルミノケイ酸塩（ミズカナイト（商品名）、ミズカライフ（商品名）など）、その他（リン酸ケイ酸、リン酸アルミニウム、リン酸チタン、ケイソウ土等）が挙げられる。

【0029】該有機質多孔性物質としては高分子多孔体などである。

【0030】このような多孔質吸着剤の粒径は、適宜、使用目的によって選択すればよいが、前記有機ジカルボン酸銅塩や有機カルボン酸と混合・成形するには、100mesh以下の粉末状のものを使用するのが好ましい。特に微細な粒子のものがよい。

【0031】上記吸着剤のうち活性炭類、特に活性炭が好ましい。活性炭を用いる場合、その比表面積は200m<sup>2</sup>/g以上、好ましくは500～4000m<sup>2</sup>/g、より好ましくは600～3600m<sup>2</sup>/gの範囲である。

【0032】前記多孔質吸着剤のうち、水に対する溶解度の低いものは、有機ジカルボン酸銅塩や遊離の有機カルボン酸の担体としての作用も有し、成形品とするのに好ましい。このような目的にも活性炭が好ましい。

【0033】また、それ自体には吸着性能がないか、その性能が低くとも、パルプ、繊維、布および紙（セピオライト混合紙も含む）などは、有機ジカルボン酸銅塩や遊離の有機カルボン酸の担体として有効に使用される。

【0034】本発明の消臭剤の調製にあたり、前記の有機ジカルボン酸銅塩は公知の方法によってあらかじめ調製してもよく、また、消臭剤の調製を行う系内で、化学反応により前記有機ジカルボン酸銅塩が得られる銅化合物を出発原料として用いてもよい。

【0035】本発明の消臭剤が強力で幅広い消臭活性を示すためには、前記の有機ジカルボン酸銅塩、遊離の有機カルボン酸および活性炭を一定の割合で混合するのが好ましい。これらの混合割合は重量比で3:0.2~5:1~20、好ましくは3:0.5~3:2~5である。

【0036】本発明消臭剤を成形するには、各成分の混合時に、100重量部の固形分に対して40~75重量部、好ましくは50~60重量部の適量の水を加えるのが好ましい。更に、他の成形助剤、例えばカルボキシメチルセルロースやビオポリマー（商品名：武田薬品工業（株）製）等を添加して、成形に付してもよい。成形後、乾燥・粉碎して、粉末もしくは顆粒状の複合消臭剤とすることができる。また、本発明消臭剤は棒状、ペレット状、ハニカム状に押し出し成形を行うなど、公知の方法により、用途に応じた適宜の形状に容易に成形することができる。なお、成形品は適当に乾燥して最終製品とするのがよい。

【0037】このようにして得られた消臭剤は、例えば、不織布、紙などで覆って袋状ないしシート状消臭材としてもよい。このシート状消臭材に用いるシートは、天然繊維や合成繊維などの繊維から製造された少なくとも通気性を有するシートが好ましい。また、液状の臭気成分を除去する場合には、通水性のあるシートを用いる。例えば、不織布を用いる場合は従来公知のものがいずれも用いることができ、具体的には、ナイロン-6、ナイロン-6,6、ポリエステル、ポリエチレンテレフタレート、ビニロン、ポリプロピレン、ポリビニルアルコールなどの合成繊維、麻、綿などの天然繊維より得られた不織布が挙げられる。

【0038】また、本発明消臭剤の使用条件によっては、該シートに対し、親水生、撥水性、透水性などを有する材質を用いて、使用条件に適したシート状消臭材とすることもできる。

表 1

試験 No.	測定対象ガス	試験期間 (h r)	総ガス処理量 (m g / g)
実施例 1	硫化水素	2 3 6 9	8 7 2
"	メチルメルカプタン	2 8 2 7	1 1 0 8
"	"	8 2 0 9	3 8 7 7
比較例（活性炭）	硫化水素	1 1 7 5	3 7 8
"	メチルメルカプタン	1 1 9 7	6 7 4

【0045】図1に実施例1の消臭剤について、硫化水素ガス消臭試験を行った後のサンプル粉末のX線回折の測定データを示した。図1に示す粉末X線回折チャートよりα-イオウの存在を示すピークが認められ、硫化水

【0039】本発明の消臭剤をシートの間に保持する方法は、特に限定されない。例えば、2枚のシートの間に消臭剤を均等に挟み込み、両シートを接着または接合することによって、消臭剤を保持する。また、1枚のシートを折り曲げて、その間に消臭剤を同様に挟み、上下シートを接合することによって、消臭剤を保持してもよい。

【0040】シート状消臭材中の消臭剤の目付量は、300g/m<sup>2</sup>以下、好ましくは10~250g/m<sup>2</sup>、より好ましくは15~200g/m<sup>2</sup>である。

【0041】消臭剤を安定に保持するために、特に接着剤などで固定する方法、シートを袋状にして、その中に消臭材料を充填・固定する方法やヒートシールによって固定する方法などを用いてシート状消臭材とするのが好ましい。

【0042】

【実施例】つぎに本発明を実施例にもとづき、さらに詳しく説明する。

【0043】【実施例1】内容積約925mLのマヨネーズ瓶に、フマル酸銅の粉末10mgを入れ、シリコンゴム製のガス注入口を付けた樹脂製の中蓋をして蓋の周囲を封じ、その上からガス注入口に当たる部分をくり抜いたねじ蓋をした。ついで、測定対象ガス（硫化水素またはメチルメルカプタン）をマヨネーズ瓶中のガス濃度がほぼ100ppmになるよう注射器により注入し（あらかじめほぼ同量の瓶内の気体を注射器で取り出した）、以後室温に放置した。瓶内のガス濃度を経時的にガスクロマトグラフィー（（株）島津製作所製ガスクロマトグラフ装置）により測定した。注入後48時間経過毎に瓶の中のガス濃度がほぼ100ppmになるまで再度ガスを補給し、試料単位重量（g）あたりの処理したガスの総量（mg）を求めた。結果を表1に示す。

【0044】

素が酸化されイオウとして消臭剤中に固定されていることがわかる。したがって実施例1の消臭剤が示す高い処理能力は化学量論的な反応のみによるのではなく、触媒的な酸化能に基づくことがわかる。このように本発明消臭

剤の銅化合物はイオウ系ガスを酸化的に消臭する能力を有する。

【0046】〔実施例2～18〕後記の表2に示す配合量にて水酸化銅、フマル酸銅、フマル酸、活性炭、成形助剤（バイオポリマー（商品名：武田薬品工業（株）製））および水をよく混練した。これを注射筒もしくはフローテスター（（株）島津製作所製CFT500）を用いて押出成形し、115℃で一夜乾燥後粉砕して消臭剤を得た。

【0047】〔実施例19〕実施例18で得られた消臭剤を粉砕し、32～100メッシュ篩過品500mgを得た。これを通気性を有するポリプロピレン不織布（95mm角、目付量50g/m<sup>2</sup>）上にほぼ均一になるように広げ、その上から同じ不織布で覆ってヒートシーラーをかけ10mm角の目の大きさにシールしたシート状消臭材を得た。

表2

実施例	水酸化銅 (g)	フマル酸銅 (g)	フマル酸 (g)	活性炭 (g)	成形助剤 (g)	水 (mL)
2	3	—	5	5	0.5	11
3	1	—	3.3	—	0.3	3
4	3	—	1	5	0.5	14
5	3	—	10	5	0.5	13
6	2	—	2.4	1.8	0.2	5.4
7	2	—	10	3.3	0.5	9
8	2	—	13.3	3.3	0.5	9
9	—	4.4	—	1.8	0.2	5.4
10	—	3.7	4.3	—	0.2	3
11	—	3.7	4.3	1.5	0.3	3.8
12	—	3.7	4.3	3.1	0.3	6.6
13	—	3.7	4.3	5	0.4	7.5
14	—	3.7	4.3	10	0.5	15.4
15	—	3.7	4.3	20	0.8	31.6
16	—	3.3	3.3	2.5	0.3	5.6
17	—	3.3	3.3	3.3	0.3	5.7
18	—	4.3	1	3.3	0.3	6.7

【0051】（消臭試験）図2は本発明消臭剤の消臭性能の評価を行う実験装置（流通法）の概略図である。混合ビン1にて硫化水素、メチルメルカプタンおよびアンモニア各10ppmを含有する混合臭気を調製する。混合臭気はエアポンプ2からの送気により目皿3付きガラス管4（内径10mm）に送られる。ガラス管4には実施例2または実施例18の消臭剤5（16～22メッシュ粉砕品）1.5mLを充填する。混合臭気の送気は線速

【0048】〔実施例20〕フマル酸（32～40メッシュ篩過品）10g、水酸化銅1.7g、水5mLを混練してシャーレ上に広げ、115℃にて1時間反応、乾燥を行った。得られた板状の混練物を粉砕し30～60メッシュ篩過品5.5gを得た。これを実施例19と同様に処理してシート状消臭材を得た。

【0049】〔実施例21〕フマル酸銅430g、活性炭325g、フマル酸95g、有機バインダー（メトローズ<90SH-100,000>：商品名）25.5g、バイオポリマー（商品名：武田薬品工業（株）製）17gを水468mLと共にニーダーにて約2時間混練し、粘土状コンパウンドを得た。このコンパウンドを30×30mm、300セルの角型ハニカム金型を装着した押し出し成形機により押し出し、乾燥してハニカム状消臭剤を得た。

【0050】

度21cm/sec（1L/分）にて行い、出口側の各ガス濃度を経時的に測定した。測定を行うには、硫化水素およびメチルメルカプタンに関してはガスクロマトグラフィーを用い、アンモニアに関しては検知管を用いた。入口側のガス濃度はサンプリング口6よりサンプリングし測定した。消臭性能は次式により求めた臭気の残留率により評価した。

【0052】残留率 =  $(C_1 / C_0) \times 100$

〔ただし、式中C<sub>1</sub>は原ガス濃度、C<sub>2</sub>は消臭剤サンプルを通過後のガス濃度である。〕結果を活性炭を用いた場

合と比較して表 3 に示す。

【 0 0 5 3 】

表 3

試験No.	測定対象ガス	ガス残留率 (%)			
		経過時間 (hr)			
		0	50	100	150
実施例 2	硫化水素	0	0	2	10
" 18	"	0	0	1	3
比較例 (活性炭)	"	0	3	5	8
実施例 2	メチルメルカプタン	0	0	1	8
" 18	"	0	0	1	3
比較例 (活性炭)	"	1	21	22	32
実施例 2	アンモニア	0	4	40	44
" 18	"	0	4	38	52
比較例 (活性炭)	"	96	87	78	70

〔実施例 2 2〕活性炭 19.3 g を水 100 mL に分散させ、これに硫酸銅五水和物 2.5 g の 40 mL 水溶液を加えた。一方、フマル酸 1.16 g を 20 mL の水に懸濁した液に 10 % 水酸化ナトリウム水溶液 20 mL を加えて調製したフマル酸ナトリウム水溶液を活性炭を分散させた前記水溶液に室温で滴下した。得られた沈殿を濾過、水洗、乾燥して、19.46 g の活性炭-フマル酸銅複合物を得た。この複合物の硫化水素消臭容量を実施例 1 と同様にして測定したところ、3070 時間後のガス処理量は 1064 mg / g であった。

【 0 0 5 4 】

〔発明の効果〕本発明の消臭剤は、イオウ系の悪臭ガス（硫化水素、メチルメルカプタン等）を酸化的に処理す

る能力を有する。さらに、遊離の有機カルボン酸および多孔質吸着剤を配合した消臭剤はアンモニアなどの塩基性悪臭ガスを含む複合臭気に対しても優れた消臭性能を有する。

【図面の簡単な説明】

【図 1】消臭試験後の消臭剤の X 線回折チャートである。

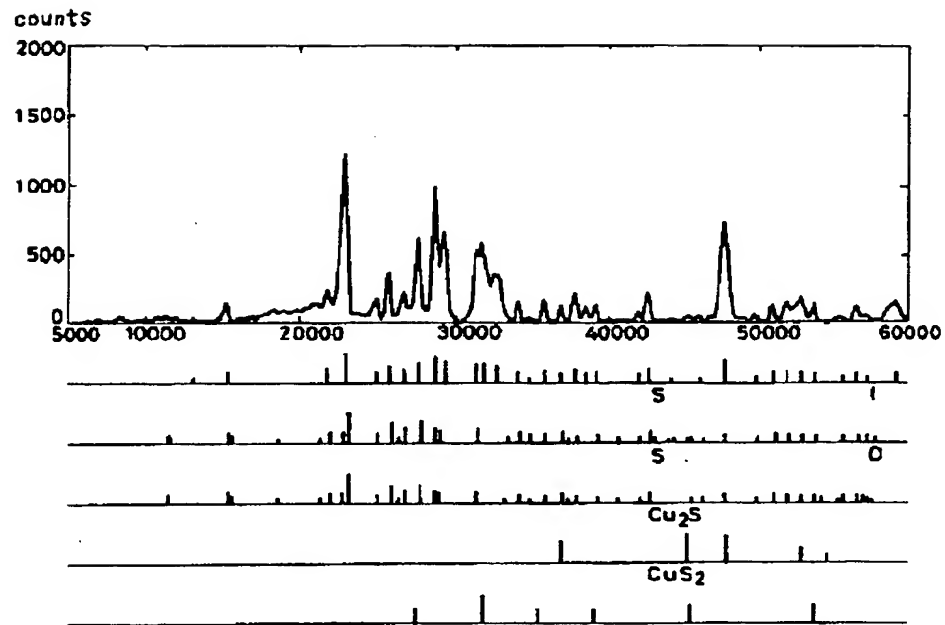
【図 2】消臭性能の評価を行う実験装置（流通法）である。

【符号の説明】

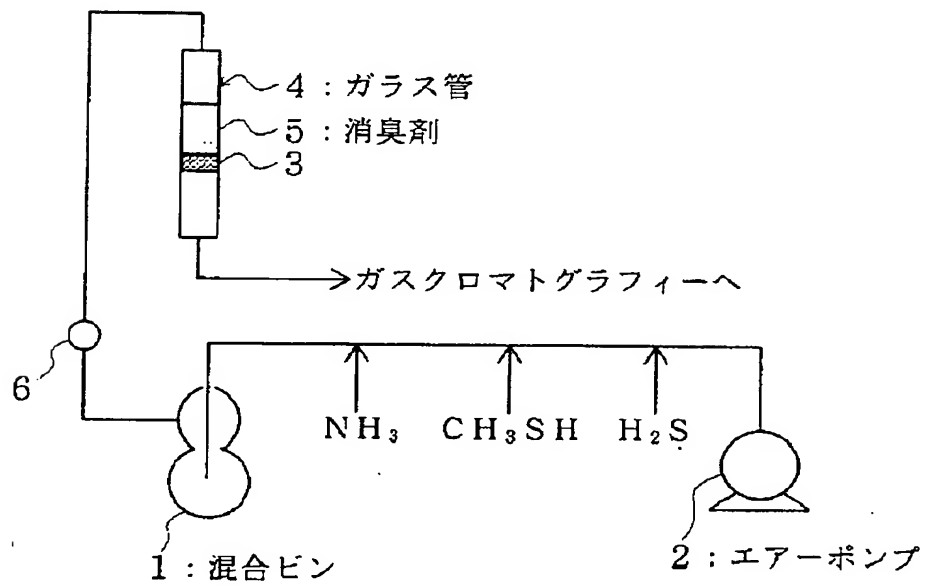
- 1 混合ビン
- 4 ガラス管
- 5 消臭剤



【図 1】



【図 2】



## 特 許 公 報

昭36-9898

公告 昭 36.7.7 出願 昭 33.3.8 特願 昭 33-6153

出願人 発明者 原 忠 孝 東京都目黒区下目黒1の119 権之助荘

代理人 弁理士 神 谷 和 一

出願人において、権利譲渡または実施許諾の用意がある

(全1頁)

## 脱 臭 剤

## 発明の詳細なる説明

本発明はマレイン酸  $\begin{pmatrix} \text{CH}-\text{COOH} \\ \parallel \\ \text{CH}-\text{COOH} \end{pmatrix}$  又は無水マレイン酸  $\begin{pmatrix} \text{HC}-\text{CO} \\ \parallel \\ \text{HC}-\text{CO} \end{pmatrix} > \text{O}$  を有効成分とする脱臭剤に関するもので、広く一般動植物質物、又はその加工物、分解生成物等を始め、人体を除く生活せる動植物体自体の発する臭気を消除する外各種飲食物、衣服類、尿尿、堆肥、厩肥、畜舎、住居等の脱臭等に適用できる脱臭剤を提供するものである。

フランス料理で魚類を調理する時、葡萄酒を用いて煮ることが一般に知られている。これは極度に腥臭を嫌う欧米人にとっては、腥臭を消し魚類の味をよくするために行われて来た調理法ではないかと思われる。

そこで本発明者は葡萄酒に鮮魚を浸してみた。この実験で或る種の葡萄酒は顕著に腥臭を除去することが判明した。このことは葡萄酒中に脱臭効力のある成分が含まれていることを推測させる。即ち

(イ) 生の葡萄汁に鮮魚を浸しても脱臭されない。

(ロ)  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  等 alcohol 類に鮮魚を浸すと一時腥臭を感じなくなるが、時間が経つにつれて再び発臭する。

(ハ) 葡萄汁が醗酵を初め、炭酸ガス発生の初期には脱臭効力が認められないが、醗酵末期になると脱臭力が増大する。

(ニ) 醗酵液にアンモニア水を加えるとアンモニア臭は消える。又味液(グルタミン酸ソーダ廃液)イカ内臓自己消化液等の臭が消える。更に動植物油の或種のものに対しては、脱臭効果及び清浄作用があることが判明した。酵母のアルコール醗酵と更に糖の好氣的醗酵時に生産される既知有機酸についてみると、アルコール及びフマル酸、コハク酸、乳酸、酢酸、リンゴ酸、飽和酸、グルコン酸、酒石酸、枸橼酸、安息香酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、ヴァレリアン酸、カプロン酸等であるが、これら糖の嫌氣的醗酵時の生産物たるアルコール類及び糖の好氣的醗酵時に生産される有機酸について脱臭力を試験したところ、その効果は認められなかつた。

そこでまたマレイン酸、無水マレイン酸の稀薄溶液につき魚肉、魚油及び植物性油に対する脱臭効を試験したところ、著しい効果のあることを発見した。本発明はかか

る新たな知見に基づいてなされたものである。

マレイン酸はシス型で、トランス型のフマル酸と幾何学異性体となし、易くトランス型のフマル酸に転位するものであるが、フマル酸は脱臭効は全く奏しない。マレイン酸は無水物を生じ易く、この無水マレイン酸は水と化合して易くマレイン酸を生成するので、無水マレイン酸もマレイン酸と同様脱臭の用に供することができる。

以下に実施例を挙げて本発明実施の態様を詳細に説明する。

## 実施例

(イ) マレイン酸の水溶液(0.3~0.03%)に鮮魚、鰯肉、その他獣肉内臓を30分~6時間浸漬すると固有の悪臭は消失するから、これをその水溶液から引上げ必要に応じて水洗して使用に供する。

(ロ) 魚貝類、獣肉類を自己消化もしくは他の蛋白酵素にて消化し、液状となし、油を分離し沈澱物を除いた悪臭ある水溶液をKOHでpH9.0~10.0に修正し、これに対し無水マレイン酸を0.3%の割合で添加し、100℃に3時間保ち、後濾過して酢酸又は塩酸でpHを5~4.4に修正し、約1/3~1/5量に濃縮しこれに澱粉1~2%を加え、噴霧乾燥又は凍結乾燥すると蛋白質、アミノ酸を多量含有する脱臭粉末が得られる。

(ハ) 味液をKOHにてpH7.6に修正し、100℃に加熱し、30~60分空気を通ずる。しかる後これに対しマレイン酸を0.5%の割合で添加し、100℃に2時間保ちKOHでpHを9.0~10.0に修正し空気を通じて30℃以下に下げ活性炭又は活性白土を液量の0.5~1%混じ、濾別する。濾液を酢酸でpH7に修正し、更にHClでpH4.6に修正する。

## (ニ) 食油の精製

動植物油(固形のものには加熱融解する)マレイン酸0.5%水溶液を油量の1/2量加え、2~4回/Sec約1時間半連続攪拌して、エマルジョンとし、高速遠心機(8000以上/mm)にて分離する。分離された油に活性炭又は活性白土(0.1~5%)を混じ、攪拌し再分離すれば、脱臭、脱色された精製油が得られる。

## 特 許 請 求 の 範 囲

マレイン酸、又は無水マレイン酸を有効成分とする脱臭剤。

Full translation of JP-B 36-9898

Patent application No. 33-6153 filed on March 8, 1958

Published on July 7, 1961

Applicant and inventor: Tadataka HARA

Deodorant

Description

The invention relates to a deodorant comprising maleic acid or maleic anhydride as the effective component to deodorize an odor of living animal and plant, such as body of animal or plant, processed products and decomposition products thereof, and then food and beverage, clothings, excrementitious matter, a compost, a stable's manure or house.

It is well known to boil fish in wine in the French cooking. It seems that this is a cooking manner by European people, disliking a fishy smell very much, to deodorize the odor and taste fish well.

The inventor tried to immerge fish in wine, by which some kinds of wine could deodorize fish very much. It is expected that some wines contain a deodorizing component. That is,

- (a) a fresh fish cannot be deodorized even in a raw wine.
- (b) An alcohol such as  $\text{CH}_3\text{CHC}_2\text{H}_5\text{OH}$  can deodorizes fish in a while, but an odor will start again.
- (c) Wine cannot deodorize when it starts in fermentation and starts generating carbon dioxide gas, but can deodorize very much at the end of fermentation.
- (d) The odor of ammonia disappears with addition of ammonia to a fermentation liquid.

A tasting liquid such as waste liquid of sodium glutamate and self-digesting liquid of internal organs of squeeze are deodorized. The deodorizing and cleaning effect is found to some kinds of animal or plant.

Known organic acids produced by alcoholic fermentation of yeast and aerobic fermentation of sugar are alcohol, fumaric acid, succinic acid, lactic acid, oxalic acid, malic acid, kojic acid, gluconic acid, tartaric acid, citric acid, formic acid, acetic acid, propionic acid, butyric acid, valeric acid and caproic acid. No deodorizing effect was realized with alcohols produced by anaerobic fermentation and the organic acids produced by aerobic fermentation of sugar.

A diluted solution of maleic acid or maleic anhydride was found to deodorize fish, fish oil and vegetable oil very much. The invention was made with such a knowledge.

Maleic acid is a cis-form and a geometric isomer of fumaric acid being trans-form.

It can easily transform to trans-fumaric acid. Fumaric acid, however, has no deodorizing effect. Maleic acid easily produces the anhydride and the maleic anhydride easily produce maleic acid by reaction with water. Maleic anhydride can be used for deodorant as much as maleic acid.

Working embodiments of the invention are described below with examples.

Example

- (a) Fresh fish, whale meat and internal organs of cattle are immersed in an aqueous solution of maleic acid (0.3-0.03%) in 30 minutes to 6 hours to deodorize particular bad smells. They are taken out and optionally washed for use.
- (b) Fish, shellfish and meat of cattle are digested by themselves or with a protein enzyme to get liquid. Separated from oil and precipitates, the aqueous solution, smelling bad, is adjusted with KOH to have a pH of 9.0 to 10.0. 0.3% of maleic anhydride is added thereto and the mixture is allowed to stand at 100°C for 3 hours. Filtered, it is adjusted with acetic acid or hydrochloric acid to have a pH of 5 to 4.4. It is concentrated to about 1/3 to 1/5 and is mixed with 1 to 2% of starch. It is dried by spraying or freezing to obtain a deodorized powder containing a large amount of protein and amino acids.
- (c) A tasting liquid is adjusted with KOH to have a pH of 7.6 and heated at 100°C. It is passed by bubbles of air for 30 to 60 minutes. 0.5% of maleic acid is added thereto. The mixture is allowed to stand at 100°C for 2 hours and adjusted with KOH to have a pH of 9.0 to 10.0. It is passed by bubbles of air and cooled at 30°C or lower. 0.5 to 1%, based on the liquid, of activated carbon or activated clay is mixed therewith for filtration. The filtrate liquid is adjusted with acetic acid to have a pH of 7 and then with HCl to have a pH of 4.6.
- (d) Purification of edible oil  
Animal or vegetable oil, heated and melt in the case of solid, and a 0.5% aqueous solution of maleic acid in a half amount of the oil are mixed with each other. The mixture is continuously stirred 2-4 times per second for about 1 hour and half to obtain an emulsion. It is separated with a high speed centrifuge (8000 or more per mm). The separated oil is mixed with activated carbon or activated clay (0.1-5%). Stirred and again separated, a deodorized, discolored, purified oil is obtained.

Claim: A deodorant containing maleic acid or maleic anhydride as the effective component.